

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-345610
(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int. Cl. H01M 4/46
B22F 9/04
B22F 9/08
H01M 4/02
H01M 4/06
H01M 10/40
H01M 12/06

(21)Application number : 10-152464 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD
(22)Date of filing : 02.06.1998 (72)Inventor : YAMAMOTO TORU
KANBARA TERUHISA
ITO SHUJI

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with Mg as a negative electrode having a high energy density and high cycle characteristic.
SOLUTION: A negative electrode is used which has fine particles of magnesium or magnesium alloy with average particle size not more than 70 μ m. In this case magnesium amount in the magnesium alloy is preferably not less than 70 wt.%. In manufacturing fine particles of magnesium or magnesium alloy are produced by a gas atomizing method a ball mill method or a planetary ball mill method.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A negative electrode for cells in which mean particle diameter is characterized by having particles of magnesium or particles of a Magnesium alloy which are 70 micrometers or less.

[Claim 2]The negative electrode for cells containing at least one kind of InGaSnPbCdMnCoand Zn according to claim 1.

[Claim 3]The negative electrode for cells according to claim 1 or 2 adding nickel on the surface of particles of magnesiumor particles of a Magnesium alloy.

[Claim 4]The negative electrode for cells according to claim 12or 3wherein the amount of magnesium in a Magnesium alloy is 70 % of the weight or more.

[Claim 5]A manufacturing method of the negative electrode for cells according to claim 123or 4 producing particles of magnesiumor particles of a Magnesium alloy by gas atomizing methodthe ball mill methodor a planetary ball mill method.

[Claim 6]A manufacturing method of the negative electrode for cells according to claim 3 or 4 characterized by adding nickel with mixing of nickel of 10 or less % of the weight of quantitya mechanofusion methodor plating.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a negative electrode for cells which used magnesium or a Magnesium alloy as a negative electrodeand a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent yearsmuch more high energy density is required of the cell which is the power supply with development of a portable device and cordless apparatus. The Li-ion cell and the nickel hydrogen storage battery attract attention to this demand. To the further high-energy-density-izingthe fuel cell subsystem which used the metal Li for the negative electrode is made leading.

[0003]Thusalthough the cell of high energy density is obtained by using Li with big weight energy density for a negative electrodeLi resources exist in dilution sea water and halite underwaterand there is no prospect of becoming cheap by a cost aspect.

[0004]On the other handsince two electrons move at the reaction of 1 mol of Mg of a negative electrodethe fuel cell subsystem which used Mg for the negative electrode can expect the cell of high volume energy density which exceeds the metal Li theoretically. It is abundant also in resources and cheapand also in an environmental aspectsince it is not

harmful it is a negative pole material with dramatically big expectation. This is JP62-211861A JP1-95469A or JP4-28172A and is proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However in this fuel cell subsystem an inactive thing is easy to be formed in a negative electrode surface electrochemically and it becomes difficult to flow through current (polarization is large). Therefore SUBJECT that output characteristics capacity voltage and a cycle characteristic worsened occurred. Grind an alloy finely specific surface area is made to increase as this measure and how to secure current density can be considered. However in the usual jet mill method or wet machinery pulverizing method grinding of ductile big Mg was difficult and when these grinding was performed SUBJECT by which an oxide layer is formed in the surface also occurred during work. For this reason it had stopped at the negative-electrode capacity factor which is only 10% - about 20% from which high energy density is expected theoretically of Mg conventionally.

[0006]

[Means for Solving the Problem] A negative electrode for cells of this invention has particles of magnesium or particles of a Magnesium alloy whose mean particle diameter is 70 micrometers or less for solution of the above SUBJECT.

[0007] At this time it is effective to contain at least one kind of In Ga Sn Pb Cd Mn Co and Zn.

[0008] It is effective in the surface of particles of magnesium or particles of a Magnesium alloy to add nickel.

[0009] At this time it is desirable for the amount of magnesium in a Magnesium alloy to be 70 % of the weight or more.

[0010] As for a method of manufacturing the above material it is effective to produce particles of magnesium or particles of a Magnesium alloy by gas atomizing method the ball mill method or a planetary ball mill method.

[0011] It is useful to add nickel with mixing of nickel of 10 or less % of the weight of quantity a mechanofusion method or plating.

[0012]

[Embodiment of the Invention] If Mg or a Mg alloy is produced by the mechanical alloying method such as a gas atomizing method by inactive gas or the ball mill method in the inside of inactive gas and a planetary ball mill method as a result of repeating examination wholeheartedly we could lower polarization of the cell the capacity factor of the negative electrode was made to increase greatly and the cell excellent also in the cycle characteristic was able to be realized.

[0013] If Mg is used for a negative electrode in a theory to the cell of

the volume energy density which exceeds Li will be obtained. However an inactive tunic is actually formed in Mg surface electrochemically [an oxide layer organic coating etc.]. Therefore in the cell using this polarization becomes large and cell voltage becomes low and current density cannot be taken either and a big energy density is not obtained. [0014] In order to solve the above SUBJECT it is considered to be an effective means to enlarge specific surface area. However in the conventional jet mill or wet machinery pulverizing methods since the ductility of Mg was large it could not grind well but even if it has ground further the insulator layer was formed in Mg surface and SUBJECT that polarization became large occurred. The method by which particles are beforehand obtained like the gas atomizing method by inactive gas the ball mill method in the inside of inactive gas or a planetary ball mill method (MA method) as the method of atomization is effective. As mean particle diameter 70 micrometers or less are desirable from a point of a negative-electrode capacity factor and output characteristics.

[0015] It turned out that the oxide film etc. which are made into Mg on the surface by considering it as the Magnesium alloy containing at least one kind of InGaSnPbCdMnCo and Zn semiconductor-ize and cell voltage a negative-electrode capacity factor and a cycle characteristic can improve substantially. Under the present circumstances as an amount of Mg 70 % of the weight or more is required because of high-energy-density-izing. Much more improvement in electrochemical characteristics and a cycle characteristic was able to be aimed at by making nickel exist in the surface of magnesium or a Magnesium alloy. A method plating etc. which add a small amount of nickel to alloy composition or are attached by mechanical cleanings such as a mechanofusion method as this means are effective.

[0016] The example of this invention is described in detail below.

[0017]

[Example] (Example 1) After dissolving Mg with a high frequency vacuum melting furnace the rapid solidification of the molten metal was carried out with the gas atomizing method using Ar gas. Thus obtained Mg particles are carrying out the globular form mostly. Mean particle diameter was 70 micrometers.

[0018] Next dimethylacetamide (DMAA) was made this Mg powder with the solvent the electrolyte in which 0.5 mol of magnesium perchlorate and 1 mol of water were dissolved was added the mixture was produced and it was considered as the negative-electrode paste. The air cell of the structure of drawing 1 was produced using this negative-electrode paste.

The water-repellent membrane which consists of PTFE (polytetrafluoroethylene) which does not pass a fluid in drawing 1 although an oxygen pole (air pole) has 1 and gas diffusion nature has 2As for the diffusion paper in which 3 performs an air introduction hole and 4 performs support of an oxygen pole and diffusion of air the separator into which 5 infiltrated the electrolysis solution and 6a gasket and 7 are negative-electrode pastes. Thus the conventional air zinc carbon cell and Mg negative-electrode air cell (primary battery) of the same structure were produced. However all of these assembly processes were performed in Ar gas atmosphere.

[0019] Next the spark test was done for the spark test on condition of discharge current 1 mA/g and 1.2 V cuts. The alloy particles which pulverized the casting Mg block in mean particle diameter even of 70 micrometers with machinery grinding and wet milling like before as a cell of the comparative example 1 were used as the negative electrode and the same manufacturing method and the air cell of structure were produced. What was produced with the gas atomizing method like this example as the comparative example 2 was classified and Mg particle with a mean particle diameter of 75 micrometers was obtained. The same manufacturing method as this example and the air cell of structure were produced using this.

[0020] Comparison of average discharge voltage and a negative-electrode capacity factor (net volume/theoretical capacity) was shown in Table 1. As shown in Table 1 the air cell of this example had high average discharge voltage compared with conventional machinery grinding Mg (comparative example 1) and the negative-electrode capacity factor also became high. With machinery grinding Mg a firm oxide layer and a hydroxylation tunic or organic coating is formed in the surface and this is considered because polarization becomes large.

[0021] When the particle diameter of Mg was large (comparative example 2) the fall of average discharge voltage was not so large but the negative-electrode capacity factor fell greatly. Since this affected the rate characteristic because specific surface area decreases it is considered. Mean particle diameter was understood from this that 70 micrometers or less are effective.

[0022]

[Table 1]

[0023] (Example 2) Mg(100 or less meshes) 18g and Co(100 or less meshes) 2g were inserted in the ball mill pot made from the stainless steel of

1 and 50 pieces and 60 stainless steel balls 12 mm in diameter were inserted for a stainless steel ball 19 mm in diameter on it. After carrying out argon substitution of the inside of a pot the ball mill (mechanical alloying) was performed for ten days at the number of rotations of 100 rpm. The collected MgCo alloy particles were 21 micrometers in mean particle diameter. The same method as Example 1 and the air cell of structure were produced using this after alloy powder. [0024] Next about the spark test as a result of doing a spark test on condition of discharge current 1 mA/g and 1.2 V cut rather than Example 1 discharge average voltage became high and the negative-electrode capacity factor also became high. The conductivity of the oxide layer formed in the negative-electrode Mg-alloy surface becomes good and since polarization was suppressed this is considered.

[0025] (Example 3) Mg(100 or less meshes) 16g and In(100 or less meshes) 4g were inserted in the ball mill pot made from the stainless steel of 1L by the same method as Example 2 and the ball mill was performed for ten days. The collected MgIn alloy particles were 35 micrometers in mean particle diameter. After having added three weight sections of PTFE powder as a binder to this Mg-alloy-powder 100 weight section having added a little DMAA(s) making it paste state and plastering and pressing in the punching metal core material made from Mo180 ** was heated in the vacuum for 30 minutes PTFE was dissolved and the negative electrode was produced. To the anode the liquid rich cell of negative-electrode regulation was produced for the organic electrolyte which made trimethyl sulfoxide (TMSO) dissolve 1 mol of magnesium perchlorate in an electrolysis solution using sufficiently mass FeS_2 from negative-electrode capacity.

[0026] Next charge and discharge did the charge and discharge test on condition of 5 mA/g and 1.2 V cut 120% by charging current 5 mA/g. The MgIn alloy plate of the same weight was used for the negative electrode as the comparative example 3 and the negative-electrode regulation nonaqueous electrolyte battery was produced in the similar way. Average discharge voltage a negative-electrode capacity factor and a capacity maintenance rate (50 cycle capacity / initial capacity) are shown in Table 1. The cell of Table 1 to this example was understood that average discharge voltage and a negative-electrode capacity factor are high and a capacity maintenance rate is also larger than a MgIn alloy plate negative electrode.

[0027] (Example 4) It alloyed by the same manufacturing conditions as Example 2 using Mg(100 or less meshes) 14g and In(100 or less meshes) 6g and the negative-electrode regulation liquid rich cell was

produced like Example 3 after that. The cell (comparative example 4) which used as the negative electrode what added and (33 % of the weight) alloyed In7g to Mg14g for comparison was also produced.

[0028]As shown in Table 1the negative-electrode capacity factor in the cell of this example fell a little from Example 3but the capacity maintenance rate improved. In the comparative example 4the negative-electrode capacity factor has fallen greatly. The fall of the amount of Mg in an alloy is what led to capacity loweringand this is considered to be required 70% of the weight or more as an amount of Mg.

[0029](Examples 5-9) In Example 3GaSnCdMnand Zn were respectively added 15% of the weight to the amount of Mg instead of In. Thenthe ball mill was performed on the same conditions and various Mg alloys were produced. Thuswith the same composition as Example 3negative-electrode regulation liquid Rich's cell was produced by using the produced Mg-alloy particles as a negative electrode. Although various battery characteristics were shown in Table 1in any caseit became high tensiona high negative-electrode capacity factorand a high capacity maintenance factor rather than the alloy plate material negative electrode of the comparative examples 5-9.

[0030](Example 10) Mg(100 or less meshes)8g and Pb(100 or less meshes)2g were put into the 500-cc pot for planetary ball mills made from stainless steeland 20 pieces and 40 stainless steel balls 10 mm in diameter were inserted for a stainless steel ball 20 mm in diameter into it. After carrying out argon substitution of the inside of a potthe planetary ball mill was performed for two days at the number of rotations of 2000 rpm. The collected MgPb alloy particles were 35 micrometers in mean particle diameter. Three weight sections of PTFE powder are added as a binder to this MgPb after-alloy-powder 100 weight sectionAfter having added a small amount of dimethyl sulfoxide (DMSO)making it paste state and plastering and pressing in the punching metal core material made from Mo180 ** was heated in the vacuum for 30 minutesPTFE was dissolvedand the negative electrode was produced. To the anodethe liquid rich cell of negative-electrode regulation was produced for the organic electrolyte in which the electrolysis solution was made to dissolve 0.6 mol of magnesium perchlorate at DMSO using sufficiently mass Mo_6S_8 from negative-electrode capacity.

[0031]Nextcharge and discharge did the charge and discharge test on condition of 5 mA/g and 1.2 V cuts 120% by charging current 5 mA/g like Example 3. The battery characteristic at the time of using the plate of a MgPb alloy for a negative electrode as the comparative example 10 was shown in Table 1. Table 1 showed that the cell using the negative

electrode of this example excelled the thing of a plate in all the points.

[0032](Example 11) The MgIn after alloy powder whose mean particle diameter is 35 micrometers was produced with the ball mill from Mg16g and In4g by the same method as Example 3.

[0033]Nextmechano fusion processing (for Hosokawa Micron AM-15F use the gap of 1 mm 1200 rpm and 15 minutes) of the nickel particulates 1.3g with a particle diameter of 30 nm was carried out to this alloy particle 15g in argon and the impalpable powder of nickel was made to adhere to it uniformly in a MgIn alloy particle surface.

[0034]Then three weight sections of PTFE powder are added as a binder to this composite particle 100 weight section. After having added a little dimethylformamides (DMF) making it paste state and plastering and pressing in the punching metal core material made from Mol80 ** was heated in the vacuum for 30 minutes. PTFE was dissolved and the negative electrode was produced. To the anode the liquid rich cell of negative-electrode regulation was produced for the organic electrolyte which made the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of DMF and DMSO dissolve 1.5-mol magnesium perchlorate in an electrolysis solution using sufficiently mass V_2O_5 from negative-electrode capacity.

[0035]Next charge and discharge did the charge and discharge test on condition of 5 mA/g and 1.2 V cuts 120% by charging current 5 mA/g like Example 3. Table 1 showed that the cell using the negative electrode of this example was excellent in respect of a cycle characteristic compared with the nickel unprocessed example 3.

[0036](Example 12) The MgInNi after alloy powder whose mean particle diameter is 20 micrometers was produced with the ball mill from Mg16g and In2g and nickel2g (100 meshes) by the same method as Example 3.

[0037]The component analysis by EPMA (electron beam micro analysis) of this alloy particle showed carrying out composition distribution almost uniformly by the preparation ratio.

[0038]Then after having added five weight sections of PE (polyethylene) powder as a binder to this composite particle 100 weight section having added a little DMF making it paste state and plastering and pressing in the punching metal core material made from Ti130 ** was heated in the vacuum for 30 minutes. PE was dissolved and the negative electrode was produced. To the anode the liquid rich cell of negative-electrode regulation was produced for the organic electrolyte which made the mixed solvent of the volume ratio 2:1 of DMAA and DMSO dissolve 1 mol of magnesium perchlorate in an electrolysis solution using sufficiently mass V_8O_{13} from negative-electrode capacity.

[0039]Nextcharge and discharge did the charge and discharge test on condition of 5 mA/g and 1.2 V cuts 120% by charging current 5 mA/g like Example 3. Table 1 showed that the cell of this example was excellent in respect of a cycle characteristic compared with the nickel unprocessed example 3. Howeverwhen the amount of nickel exceeded 10 % of the weightcycle degradation was controlledbut the fall of the energy density produced the fault which becomes large suddenly.

[0040](Example 13) Like Example 1after dissolving Mg with a high frequency vacuum melting furnacethe rapid solidification of the molten metal was carried out with the Ar gas atomizing methodand the particle with a mean particle diameter of 30 micrometers was produced.

[0041]Nextamong the saturated water solution of nickel nitratethis Mg particle 10g was addedafter stirring mixingit collectedfor 2 minutes improved rinsing vacuum drying to 200 cc through the filter paper at the room temperatureand it was considered as negative electrode active material. Existence of nickel was checked from EPMA in the alloy surface. This is considered to be based on substitution plating with Mg and nickel. As an amount of platingit is considered about 5 % of the weight.

[0042]Five weight sections of PE powder were added as a binder to this Mg composite particle 100 weight sectionand a little DMAA(s) were addedit was made paste stateand the punching metal core material made from Cu was plastered130 ** was heated in the after-press vacuum for 30 minutesPE was dissolvedand the negative electrode was produced. At the electrolysis solutionthe liquid rich cell of negative-electrode regulation was produced for the organic electrolyte in which a 0.8-mol magnesium bromide was dissolved at DMAA using V_8O_{13} with bigger enough capacity than negative-electrode capacity to the anode.

[0043]Nextcharge and discharge did the charge and discharge test on condition of 5 mA/g and 1.2 V cuts 120% by charging current 5 mA/g like Example 3. It turned out that the cell using the negative electrode of this example is excellent in respect of a cycle characteristic compared with nickel unprocessed thing.

[0044]As an amount of nickel added in Examples 11-1310 or less % of the weight is preferred in respect of energy density.

[0045]

[Effect of the Invention]Specific surface area increases substantially by using Mg or Mg-alloy particles (mean particle diameter of 70 micrometers or less)polarization fallsand a rate characteristic and the negative-electrode capacity factor of a negative electrode for cells of this invention and a manufacturing method for the same improve so that clearly from the above-mentioned example.

[0046]Furthermore semiconductor membrane is formed in the surface by alloying with InGaSnPbCdMnCo and Zn and improvement in a cycle characteristic is achieved with the improvement of current collection nature.

[0047]By providing nickel layer on the surface of alloy particle electrochemical characteristics improve more and serve as high energy density and a long life further. However as an amount of Mg 70 % of the weight or more is required from a point of capacity.

[0048]Since the mechanical alloying method such as a gas atomizing method the ball mill method and a planetary ball mill method do not need a grinding process as a manufacturing method of particles it is effective. Especially the mechanical alloying method is a very effective means to the alloying of a dissimilar metal and the alloying of the low melting point metal of the boiling point which the melting point is large and are different.

[0049]As a means of nickel processing on magnesium or the Magnesium alloy surface among alloy composition are mechanical cleaning or plating etc. which add a small amount of nickel such as a method and a mechanofusion method.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the air cell in the embodiment of the invention 1

[Description of Notations]

- 1 Oxygen pole (air pole)
 - 2 PTFE water-repellent membrane
 - 3 Air introduction hole
 - 4 Diffusion paper
 - 5 Separator
 - 6 Gasket
 - 7 Negative-electrode paste
 - 8 Negative-electrode container
 - 9 Positive electrode container
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-345610

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/46	H 0 1 M	4/46
B 2 2 F	9/04	B 2 2 F	9/04
	9/08		9/08
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02
	4/06		4/06
			C
			A
			D
			P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-152464

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 2 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山本 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 神原 輝壽

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

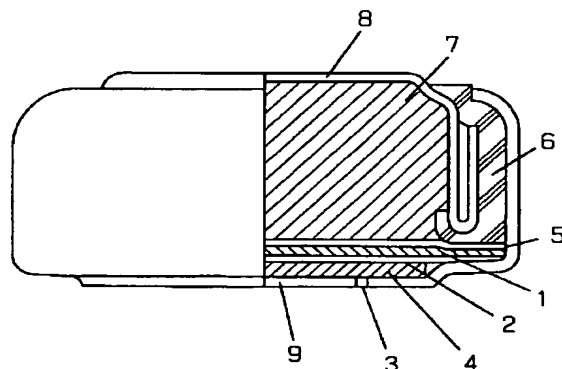
(54) 【発明の名称】 電池用負極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Mgを負極とする電池において高エネルギー密度を有し、サイクル特性にも優れた電池がなかった。

【解決手段】 平均粒径が70 μm以下である、マグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を有することを特徴とする電池用負極をもちいる。その製造は、ガスアトマイズ法、ボールミル法、または遊星ボールミル法でマグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を作製することを特徴とする。

- 1 酸素極 (空気極)
- 2 P T F E 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 拡散紙
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極ペースト
- 8 負極容器
- 9 正極容器



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径が 70 μm 以下である、マグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を有することを特徴とする電池用負極。

【請求項 2】 In, Ga, Sn, Pb, Cd, Mn, Co, Zn の少なくとも 1 種類を含有したことを特徴とする請求項 1 記載の電池用負極。

【請求項 3】 マグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子の表面に Ni を添加したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電池用負極。

【請求項 4】 マグネシウム合金中のマグネシウム量が 70 重量%以上であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の電池用負極。

【請求項 5】 ガスアトマイズ法、ボールミル法、または遊星ボールミル法でマグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を作製することを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の電池用負極の製造方法。

【請求項 6】 10 重量%以下の量の Ni の混合、メカノフュージョン法、またはメッキ法により、Ni を添加することを特徴とする請求項 3 または 4 記載の電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は負極としてマグネシウムあるいはマグネシウム合金を用いた電池用負極およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポータブル機器、コードレス機器の発展に伴い、その電源である電池には、よりいっそうの高いエネルギー密度が要求される。この要求に対して Li イオン電池やニッケル水素蓄電池が注目されている。さらなる高エネルギー密度化に対しては、金属 Li を負極に用いた電池系が有力とされている。

【0003】 このように重量エネルギー密度の大きな Li を負極に用いることによって、高エネルギー密度の電池が得られるが、Li 資源は海水や岩塩水中に希釈に存在しており、コスト面で安くなる見込みがない。

【0004】 これに対して、Mg を負極に用いた電池系は、負極の Mg 1 モルの反応で 2 電子が移動するため、理論的に金属 Li を上回る高体積エネルギー密度の電池が期待できる。さらに、資源的にも豊富で安価であり、環境面でも有害でないため非常に期待の大きな負極材料である。これは、特開昭 62-211861 号公報、特開平 1-95469 号公報、または特開平 4-28172 号公報で、提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この電池系では負極表面に電気化学的に不活性のものが形成されやすく、電流が流れにくくなる（分極が大きい）。そのため出力特性、容量、電圧及びサイクル特性が悪くなるとい

う課題があった。この対策として、合金を細かく粉砕し、比表面積を増加させ、電流密度を確保する方法が考えられる。しかし、通常のジェットミル法や湿式の機械粉砕法では延性の大きな Mg の粉砕は困難であり、また、これら粉砕を行った場合、作業中に表面に酸化被膜が形成される課題もあった。このため、従来は理論的に高エネルギー密度が期待される Mg のわずか 10%~20% 程度の負極利用率に止まっていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 以上の課題の解決のため本発明の電池用負極は、平均粒径が 70 μm 以下である、マグネシウムの粒子もしくはマグネシウム合金の粒子を有することを特徴とする。

【0007】 このとき、In, Ga, Sn, Pb, Cd, Mn, Co, Zn の少なくとも 1 種類を含有することが効果的である。

【0008】 また、マグネシウムの粒子もしくはマグネシウム合金の粒子の表面に Ni を添加することが有効である。

【0009】 このとき、マグネシウム合金中のマグネシウム量が 70 重量%以上であることが望ましい。

【0010】 以上の材料を製造する方法は、ガスアトマイズ法、ボールミル法、または遊星ボールミル法でマグネシウムの粒子もしくはマグネシウム合金の粒子を作製することが効果的である。

【0011】 また、10 重量%以下の量の Ni の混合、メカノフュージョン法、またはメッキ法により、Ni を添加することが有用である。

【0012】

【発明の実施の形態】 我々は鋭意検討を重ねた結果、不活性ガスによるガスアトマイズ法、あるいは不活性ガス中でのボールミル法や遊星ボールミル法などのメカニカルアロイング法により Mg あるいは Mg 合金を作製すると、電池の分極を下げることで、負極の利用率を大きく増加させ、サイクル特性にも優れた電池を実現することができた。

【0013】 Mg を負極に用いると、理論上は Li を上回る体積エネルギー密度の電池が得られる。しかし、実際には Mg 表面に酸化被膜や有機被膜などの電気化学的に不活性の被膜が形成される。そのため、これを用いた電池では、分極が大きくなり、電池電圧が低くなり、また電流密度も取れず、大きなエネルギー密度が得られない。

【0014】 以上の課題を解決するためには、比表面積を大きくすることが有効な手段と考えられる。しかし、従来のジェットミルや湿式の機械粉砕法では Mg の延性が大きいため、うまく粉砕できず、さらに粉砕できたとしても Mg 表面に絶縁膜が形成され、分極が大きくなるという課題があった。微粒子化の方法としては不活性ガスによるガスアトマイズ法や不活性ガス中でのボールミ

ル法や遊星ボールミル法（MA法）のように予め微粒子が得られる方法が有効である。平均粒径としては負極利用率及び出力特性の点から70 μ m以下が望ましい。

【0015】また、MgにIn, Ga, Sn, Pb, Cd, Mn, Co, Znの少なくとも1種類を含有したマグネシウム合金とすることで表面にできる酸化膜等が半導体化し電池電圧、負極利用率及びサイクル特性が大幅に改善できることがわかった。この際、Mg量としては70重量%以上が高エネルギー密度化のために必要である。さらに、マグネシウムあるいはマグネシウム合金の表面にNiを存在させることで電気化学特性とサイクル特性の一層の向上が図れた。この手段としては、合金組成にNiを少量添加するか、メカノフュージョン法等の機械的表面処理で付ける方法さらにはメッキ法等が有効である。

【0016】以下に本発明の実施例を詳しく説明する。

【0017】

【実施例】（実施例1）Mgを高周波真空溶解炉で溶解した後、Arガスを用いたガスアトマイズ法で溶湯を急凝固させた。このようにして得られたMg微粒子は、ほぼ球形をしており、平均粒径は70 μ mであった。

【0018】次に、このMg粉末にジメチルアセトアミド（DMAA）を溶媒として、0.5molの過塩素酸マグネシウムと1molの水とを溶解させた電解質を添加して、混合体を作製し負極ペーストとした。この負極ペーストを用いて、図1の構造の空気電池を作製した。図1において、1は酸素極（空気極）、2はガス拡散性はあるが液体は通過しないPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）からなる撥水膜、3は空気取り入れ孔、4は酸素極の支持と空

気の拡散を行う拡散紙、5は電解液をしみ込ませたセパレータ、6はガasket、7は負極ペーストである。このように、従来の空気亜鉛電池と同様の構造のMg負極空気電池（一次電池）を作製した。但し、これらの組立工程はすべてArガス雰囲気中で行った。

【0019】次に放電試験を放電電流1mA/g、1.2Vカットの条件で放電試験を行った。比較例1の電池として、従来のように鑄造Mgブロックを機械粉碎と湿式粉碎で平均粒径70 μ mにまで粉碎した合金微粒子を負極とし、同一の製造方法、構造の空気電池を作製した。また、比較例2としては、本実施例と同様にガスアトマイズ法で作製したものを分級し、平均粒径75 μ mのMg粒子を得た。これを用いて本実施例と同一の製造方法、構造の空気電池を作製した。

【0020】表1に平均放電電圧及び負極利用率（実容量／理論容量）の比較を示した。表1からわかるように、本実施例の空気電池は従来の機械粉碎Mg（比較例1）に比べ平均放電電圧が高く、負極利用率も高くなった。これは機械粉碎Mgでは表面に強固な酸化被膜や水酸化被膜あるいは有機被膜が形成され、分極が大きくなるためと考えられる。

【0021】また、Mgの粒径が大きい場合（比較例2）は、平均放電電圧の低下はあまり大きくないが、負極利用率は大きく低下した。これは比表面積が減少することでレート特性に影響を与えたためと考えられる。このことより平均粒径は70 μ m以下が有効であることがわかった。

【0022】

【表1】

	負極		電解質	正極	平均放電 電圧(V)	負極利用 率(%)	容量維持 率(%)
	組成	粒径(μ)					
実施例1	Mgガスアトマイズ	70 μ m	DMAA+0.5molMg(C10 ₄) ₂ + 1molH ₂ O	空気	1.9	90	-
実施例2	Mg+10%Co合金	21	DMAA+0.5molMg(C10 ₄) ₂ + 1molH ₂ O	空気	2.2	93	-
実施例3	Mg+20%In合金	35	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	2.2	94	82
実施例4	Mg+30%In合金	30	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	2.1	86	88
実施例5	Mg+15%Zn合金	28	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	2.0	91	80
実施例6	Mg+15%Sn合金	26	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	2.1	92	81
実施例7	Mg+15%Cd合金	27	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	2.0	93	81
実施例8	Mg+15%Mn合金	33	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.9	90	78
実施例9	Mg+数%Ga合金	70	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	2.1	91	82
実施例10	Mg+10%Pb合金	30	DMSO+0.6molMg(C10 ₄) ₂	Mo ₆ S ₈	2.1	94	80
実施例11	Mg+20%In合金 +8%Ni	35	DMF+DMSO +1.5molMg(C10 ₄) ₂	V ₂ O ₅	2.2	90	88
実施例12	Mg+10%In+ 10%Ni合金	30	DMAA(2)+DMSO(1) +1molMg(C10 ₄) ₂	V ₆ O ₁₃	2.1	90	86
実施例13	Mgガスアトマイズ +Ni5%メッキ	60	DMAA+0.8molMgBr ₂	V ₆ O ₁₃	1.8	86	78
比較例1	Mg機械粉碎	70	DMAA+0.5molMg(C10 ₄) ₂ +1molH ₂ O	空気	1.6	55	-
比較例2	Mgガスアトマイズ	75	DMAA+0.5molMg(C10 ₄) ₂ +1molH ₂ O	空気	1.8	68	-
比較例3	Mg+10%In合金	板材	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.8	41	69
比較例4	Mg+33%In合金	32	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.9	72	89
比較例5	Mg+15%Zn合金	板材	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.6	32	66
比較例6	Mg+15%Sn合金	板材	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.7	33	60
比較例7	Mg+15%Cd合金	板材	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.6	40	65
比較例8	Mg+15%Mn合金	板材	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.5	30	58
比較例9	Mg+数%Ga合金	板材	TMSO+1molMg(C10 ₄) ₂	FeS ₂	1.8	39	63
比較例10	Mg+10%Pb合金	板材	DMSO+0.6molMg(C10 ₄) ₂	Mo ₆ S ₈	1.7	31	64

【0023】（実施例2）Mg（100メッシュ以下）18gとCo（100メッシュ以下）2gとを1Lのステンレス製のボールミルポットに挿入し、その上に直径19mmのステンレスボールを50個、直径12mmのステンレスボールを60個挿入した。ポット内をアルゴン置換した後、回転数100rpmで10日間ボールミル（メカニカルアロイング）を行った。回収したMgCo合金微粒子は平均粒径が21 μ mであった。この合金粉末を用いて実施例1と同様の方法、構造の空気電池を作製した。

【0024】次に放電試験を放電電流1mA/g、1.2Vカットの条件で放電試験を行った結果、実施例1よりも放電平均電圧が高くなり、負極利用率も高くなった。これは負極Mg合金表面に形成される酸化被膜の導電性が良くなり、分極が抑えられたためと考えられる。

【0025】（実施例3）実施例2と同様の方法でMg（100メッシュ以下）16gとIn（100メッシュ以下）4gとを1Lのステンレス製のボールミルポットに挿入し、10日間ボールミルを行った。回収したMgIn合金微粒子は平均粒径が35 μ mであった。このMg合金粉末100重量部に対して結着剤としてPTFE粉末を3重量部添加し、少量のDMAAを加えてペースト状に

し、Mo製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした後、真空中で180℃30分加熱してPTFEを融解し、負極を作製した。電解液には、トリメチルスルフォキシド（TMSO）に1molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のFeS₂を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0026】次に充放電試験を充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で行った。比較例3として同一重量のMgIn合金板を負極に用い、同様の方法で負極規制非水電解質電池を作製した。表1に平均放電電圧、負極利用率及び容量維持率（50サイクル容量／初期容量）を示す。表1から本実施例の電池はMgIn合金板負極よりも平均放電電圧、負極利用率が高く、容量維持率も大きいことがわかった。

【0027】（実施例4）Mg（100メッシュ以下）14gとIn（100メッシュ以下）6gを用いて実施例2と同様の製造条件で合金化し、その後実施例3と同様に、負極規制液リッチ電池を作製した。又、比較のためにMg14gに対してIn7gを添加（33重量%）して合金化したものを負極とした電池（比較例4）も作製

した。

【0028】表1からわかるように本実施例の電池での負極利用率は実施例3より若干低下したが、容量維持率は向上した。また、比較例4では負極利用率が大きく低下してしまった。これは合金中のMg量の低下が容量低下につながったものでMg量としては70重量%以上必要と思われる。

【0029】（実施例5～9）実施例3においてInの代わりにGa, Sn, Cd, Mn, Znを各々Mg量に対して15重量%添加した。その後、同様の条件でボールミルを行い、各種Mg合金を作製した。この様にして作製したMg合金微粒子を負極として実施例3と同様の構成で、負極規制液リッチの電池を作製した。表1に各種電池特性を示すが、いずれの場合も比較例5～9の合金板材負極よりも高電圧、高負極利用率、高容量維持率となった。

【0030】（実施例10）Mg（100メッシュ以下）8gとPb（100メッシュ以下）2gとを500ccのステンレス製の遊星ボールミル用ポットに入れ、その中に直径20mmのステンレスボールを20個、直径10mmのステンレスボールを40個挿入した。ポット内をアルゴン置換した後、回転数2000rpmで2日間遊星ボールミルを行った。回収したMgPb合金微粒子は平均粒径が35μmであった。このMgPb合金粉末100重量部に対して結着剤としてPTFE粉末を3重量部添加し、少量のジメチルスルフォキシド（DMSO）を加えてペースト状にし、Mo製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした後、真空中で180℃30分加熱してPTFEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMSOに0.6molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のMo₆S₈を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0031】次に実施例3と同様に充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で充放電試験を行った。比較例10としてMgPb合金の板材を負極に用いた場合の電池特性を表1に示した。表1から本実施例の負極を用いた電池は板材のものよりもすべての点で優れることがわかった。

【0032】（実施例11）実施例3と同様の方法でMg16gとIn4gよりボールミルによって平均粒径が35μmのMgIn合金粉末を作製した。

【0033】次に、この合金粒子15gに、粒径30nmのNi微粒子1.3gをアルゴン中でメカノフュージョン処理（ホソカワミクロン製AM-15F使用、ギャップ1mm、1200rpm、15分間）し、MgIn合金粒子表面にNiの微粉末を均一に付着させた。

【0034】この後、この複合粒子100重量部に対して結着剤としてPTFE粉末を3重量部添加し、少量のジメチルホルムアミド（DMF）を加えてペースト状にし、Mo製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした

後、真空中で180℃30分加熱してPTFEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMFとDMSOの体積比1:1の混合溶媒に1.5molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のV₂O₅を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0035】次に実施例3と同様に充放電試験を充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で行った。表1から本実施例の負極を用いた電池は、Ni未処理の実施例3に比べ、サイクル特性の点で優れることがわかった。

【0036】（実施例12）実施例3と同様の方法でMg16gとIn2g、Ni2g（100メッシュ）よりボールミルによって平均粒径が20μmのMgInNi合金粉末を作製した。

【0037】この合金粒子のEPMA（電子線マイクロ分析）による組成分析の結果、仕込み比でほぼ均一に組成分布していることが分かった。

【0038】この後、この複合粒子100重量部に対して結着剤としてPE（ポリエチレン）粉末を5重量部添加し、少量のDMFを加えてペースト状にし、Ti製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした後、真空中で130℃30分加熱してPEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMAAとDMSOの体積比2:1の混合溶媒に1molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のV₈O₁₃を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0039】次に実施例3と同様に充放電試験を充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で行った。表1から本実施例の電池はNi未処理の実施例3に比べ、サイクル特性の点で優れることがわかった。但し、Ni量が10重量%を越した場合は、サイクル劣化は抑制されたが、エネルギー密度の低下が急に大きくなる欠点を生じた。

【0040】（実施例13）実施例1と同様、Mgを高周波真空溶解炉で溶解した後、Arガスアトマイズ法で溶湯を急冷凝固させ、平均粒径30μmの微粒子を作製した。

【0041】次に、硝酸ニッケルの飽和水溶液中200ccに、このMg微粒子10gを添加し、室温で2分間良く攪拌混合後、ろ紙で回収、水洗真空乾燥して負極活物質とした。EPMAより合金表面にNiの存在が確認された。これはMgとNiとの置換メッキによるものと考えられる。メッキ量としては5重量%程度と考えられる。

【0042】このMg複合粒子100重量部に対して結着剤としてPE粉末を5重量部添加し、少量のDMAAを加えてペースト状にし、Cu製のパンチングメタル芯材に塗着し、プレス後真空中で130℃30分加熱してPEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMAA

に 0.8 mol の臭化マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分容量の大きな V_8O_{13} を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0043】次に実施例 3 と同様に充放電試験を充電電流 5 mA/g で 120% 充電、放電は 5 mA/g、1.2 V カットの条件で行った。本実施例の負極を用いた電池は Ni 未処理のものに比べサイクル特性の点で優れることがわかった。

【0044】実施例 11～13 において添加する Ni 量としては 10 重量%以下がエネルギー密度の点で好ましい。

【0045】

【発明の効果】上記実施例から明らかなように、本発明の電池用負極及びその製造方法は、Mg あるいは Mg 合金微粒子（平均粒径 70 μm 以下）を用いることで比表面積が大幅に増加し分極が低下しレート特性、負極利用率が向上する。

【0046】さらに In, Ga, Sn, Pb, Cd, Mn, Co, Zn との合金化によって表面に半導体膜が形成され、集電性の改善に伴い、サイクル特性の向上が図られる。

【0047】また合金微粒子の表面に Ni 層を設けることで、電気化学特性がより向上し、さらに高エネルギー密度、長寿命となる。但し、Mg 量としては容量の点か

ら 70 重量%以上は必要である。

【0048】微粒子の製造方法としてはガスアトマイズ法か、ボールミル法や遊星ボールミル法などのメカニカルアロイング法が粉碎工程を必要としないので有効である。特に、メカニカルアロイング法は融点の大きく異なる異種金属の合金化や沸点の低い金属の合金化に対して非常に有効な手段である。

【0049】さらに、マグネシウムあるいはマグネシウム合金表面に Ni 処理の手段としては、合金組成に Ni を少量添加する方法、メカノフュージョン法等の機械的表面処理あるいはメッキ法等がある。

【図面の簡単な説明】

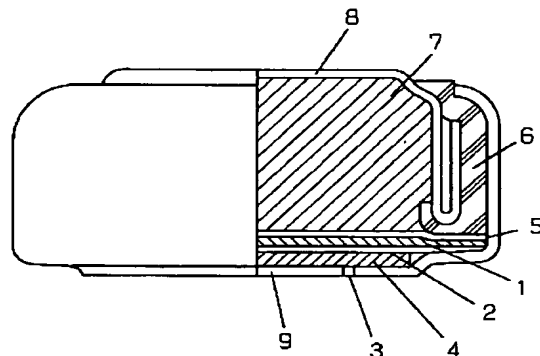
【図 1】本発明の実施の形態 1 における空気電池の断面図

【符号の説明】

- 1 酸素極（空気極）
- 2 PTFE 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 拡散紙
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極ペースト
- 8 負極容器
- 9 正極容器

【図 1】

- 1 酸素極（空気極）
- 2 PTFE 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 拡散紙
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極ペースト
- 8 負極容器
- 9 正極容器



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

H 0 1 M 10/40
12/06

F I

H 0 1 M 10/40
12/06

Z
D